

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-083780
(43)Date of publication of application : 26.03.1996

Jc929 U.S. PTO
09/737397
12/15/00

(51)Int.Cl. H01L 21/304
C23F 1/18
// C09K 13/06

(21)Application number : 07-055290 (71)Applicant : TOSHIBA CORP
(22)Date of filing : 15.03.1995 (72)Inventor : SASAKI YASUTAKA
KANEKO HISAFUMI
HAYASAKA NOBUO
HIRABAYASHI HIDEAKI
HIGUCHI KATSUTOSHI

(30)Priority

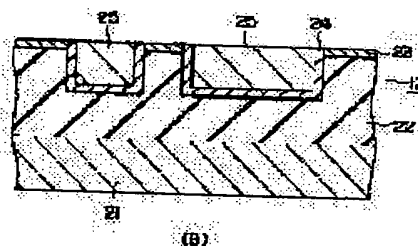
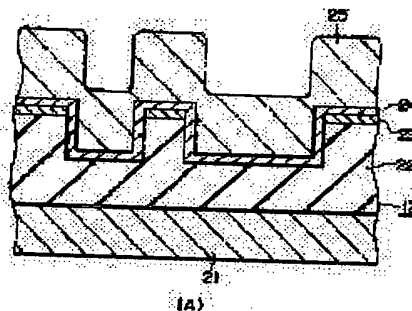
Priority number : 06159898 Priority date : 12.07.1994 Priority country : JP

(54) ABRASIVE AND POLISHING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a highly reliable conductor film at a high polishing speed by forming a film composed mainly of a metal on a substrate having recessed sections on the surface to fill up the recessed sections and suppressing the occurrence of dishing by using a chemimechanical polishing method using an abrasive containing a chemical reagent and etching agent.

CONSTITUTION: A substrate 12 to be polished is composed of a silicon substrate 21 and a silicon oxide film 22 and carbon film 23 successively formed on the substrate 21. After forming grooves for wiring, openings for continuous wiring, etc., in the film 22 by patterning the films 23 and 22, a titanium nitride film 24 and copper film are successively formed on the surface of the substrate 12. The copper film 25 have recessing and projecting sections which are formed in accordance with the steps provided on the surface of the silicon oxide film 22 which is the base film of the film 2. An abrasive is prepared by dispersing silica particles as abrasive particles in a mixed solution (Cu etching solution) of a glycine solution and hydrogen peroxide solution and adding benzotriazole (chemical reagent) to the mixed solution.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に凹部を有する基体上に、前記凹部を充填するように金属を主成分とする材料からなる膜を形成する工程と、

前記金属を主成分とする材料と反応することにより前記膜表面に保護膜を形成する化学試薬と、前記金属を主成分とする材料のエッチング剤とを含有する研磨剤を用いた化学機械的研磨方法により、前記膜を研磨して前記凹部内に導体膜を形成する工程と、を具備することを特徴とする研磨方法。

【請求項 2】 前記金属が Cu または Cu 合金であり、前記エッチング剤がアミノ酢酸および／またはアミド硫酸、酸化剤、および水を包含する請求項 1 記載の研磨方法。

【請求項 3】 前記化学試薬が少なくともベンゾトリアゾールまたはその誘導体を包含する請求項 2 記載の研磨方法。

【請求項 4】 前記エッチング剤として、Cu を主成分とする材料に対するエッチング速度が 10 nm / 分以上となるように、アミノ酢酸および／またはアミド硫酸と酸化剤との混合比率を調整してなるエッチング剤を用いる請求項 2 記載の研磨方法。

【請求項 5】 前記エッチング剤中のアミノ酢酸および／またはアミド硫酸の濃度に対する前記化学試薬の濃度がモル比で 1 / 1000 ~ 3 / 100 の範囲である請求項 2 または 3 記載の研磨方法。

【請求項 6】 前記金属が W または W 合金であり、前記化学試薬が少なくとも N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミンまたはその誘導体を包含する請求項 1 記載の研磨方法。

【請求項 7】 表面に凹部を有する基体上に、前記凹部を充填するように金属を主成分とする材料からなる膜を形成する工程と、

前記金属を主成分とする材料のエッチング剤を含有する研磨剤を用いた化学機械的研磨方法により前記膜を研磨する工程と、

前記金属を主成分とする材料と反応することにより前記膜表面に保護膜を形成する化学試薬を加えた前記研磨剤を用いた化学機械的研磨方法により前記膜を研磨して前記凹部内に導体膜を形成する工程と、を具備することを特徴とする研磨方法。

【請求項 8】 前記金属が Cu または Cu 合金であり、前記エッチング剤がアミノ酢酸および／またはアミド硫酸、酸化剤、および水を包含する請求項 7 記載の研磨方法。

【請求項 9】 前記化学試薬が少なくともベンゾトリアゾールまたはその誘導体を包含する請求項 8 記載の研磨方法。

【請求項 10】 金属を主成分とする材料と反応することにより、前記材料からなる膜表面に保護膜を形成する

化学試薬と、前記材料のエッチング剤とを含有することを特徴とする研磨剤。

【請求項 11】 アミノ酢酸および／またはアミド硫酸、酸化剤、水およびベンゾトリアゾールあるいはその誘導体を含有することを特徴とする研磨剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は研磨剤および研磨方法に関し、特に半導体デバイス製造工程等の微細加工工程等において使用される研磨剤および研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、LSI の高集積化、高性能化のため、様々な微細加工技術が研究、開発されている。化学機械的研磨方法（ケミカルメカニカルポリッシング、以下 CMP と省略する）は、そのような厳しい微細化の要求を満たすために研究されている技術の一つであり、これからの半導体デバイス製造工程、特に、多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において必須の技術である。この方法は、例えば、C.W.Kaantia らや、K.D.Beyer らによって提案されている（VMIC Conference 1991 p.144 C.W.Kaantia et.al., U.S. Patent No. 4944836 Beyer et.al.）。

【0003】 また、LSI の高速化の観点から、従来より上層配線に使用されている Al よりも低い抵抗を有する Cu が新たな配線材料として検討されている。Cu は反応性イオンエッチングによる加工が困難であるので、Cu を配線材料として用いる場合に CMP 技術を利用した埋め込み配線形成方法を採用することが検討されている。このような埋め込み配線形成方法は、例えば特開平 2-278822 号公報等により開示されている。この公報においては、研磨粒子、遷移金属のキレート塩、およびこの塩の溶剤からなる研磨スラリーを用いて Cu を研磨することが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の埋め込み配線形成方法により Cu に傷を与えることなく高速で研磨しようとする場合には、研磨スラリー中における Cu をエッチングする成分の量を多くして Cu のエッチングを強くする必要がある。このように Cu をエッチングする成分の量を多くすると、エッチングが等方的に進行して埋め込んだ Cu まで溶解してしまい、配線にディッシングが発生する。このため、信頼性の高い LSI 配線を形成するのが困難である。

【0005】 また、CMP 技術を利用した W 配線形成においても、ディッシングが発生するので、信頼性の高い LSI 配線を形成するのが困難である。さらに、CMP 技術を利用した W（タングステン）配線形成においても研磨速度が遅い。

【0006】 本発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、ディッシングの発生を抑制し、高い研磨速度で信

10

20

30

40

50

頼性の高い導体膜を形成することができる研磨剤および研磨方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】一般に、凹凸形状を有する基体に研磨処理を施すことにより、埋め込み金属配線、ビア、あるいはコンタクトを形成する場合、被研磨膜の凸部のみを研磨し、凹部のみに目的とする膜を残存させることが重要である。この研磨処理を機械的研磨のみにより行くと、凹部のみに目的とする膜を効率よく残存させることができる、すなわち高い選択比が得られるが、機械的研磨は研磨速度が遅く、半導体デバイス製造工程で必要とされるスループットを確保できない。一方、この研磨処理を化学的研磨のみにより行くと、研磨速度は速いが、エッチングが等方的に進むために、凹部のみに目的とする膜を残存させることができない。そこで、本発明者らは、機械的研磨と化学的研磨とを組み合わせたCMPを詳細に検討して、研磨剤のうち機械的研磨に寄与する成分と化学的研磨に寄与する成分を明確にした。そして本発明者らは、この考察に基づいて、目的とする膜の材料に特定の化学試薬を含有する研磨剤を用いてCMPを行うことにより、目的とする膜上に保護層を形成して等方的な化学的研磨を抑制し、この保護層を被研磨膜の凸部表面において機械的研磨により容易に除去して、信頼性の高い導体膜を形成することができることを見出だして本発明をするに至った。

【 0 0 0 8 】すなわち、本発明は、表面に凹部を有する基体上に前記凹部を充填するように金属を主成分とする材料からなる膜を形成する工程と、前記金属を主成分とする材料と反応することにより前記膜表面に保護膜を形成する化学試薬および前記金属を主成分とする材料のエッチング剤を含有する研磨剤を用いた化学機械的研磨方法により、前記膜を研磨して前記凹部内に導体膜を形成する工程とを具備することを特徴とする研磨方法を提供する。

【 0 0 0 9 】ここで、基体としては、シリコン基板、TFT-LCD用のガラス基板、GaAs等の化合物半導体からなる基板等を用いることができる。基体表面の凹部は、埋め込み金属配線の配線部、ビア、またはコンタクトホールとして用いられる。

【 0 0 1 0 】金属を主成分とする材料としては、Cu、Cu合金、Ag、Ag合金、Al、Al合金、W、W合金、これらの酸化物、これらの金属に少量の不純物や添加元素が含まれているもの等を用いることができる。また、この材料と反応することにより保護膜を形成する化学試薬としては、ベンゾトリアゾール（以下、BTAと省略する）、BTA誘導体、例えばBTAのベンゼン環の一つの水素原子をメチル基で置換したもの（トリルトリアゾール（TTA））等や、これらを含む混合物、チオ尿素、アゾール、中でも特にベンズイミダゾール、トリアゾール、サリチルアルドキシム、クベロン、エチレ

ンジアミン、イオウを含むアミノ酸、特にシスチン、p-アミノベンズアルデヒド、ハロ酢酸、チオール類、例えばドデシルメルカプタン、オクタンホスホン酸等のホスホン酸類、グルコースやフルクトース等の単糖類、およびこれらの物質の誘導体またはそれらの混合物、N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン（以下、BPAと省略する）、BPA誘導体等を用いることができる。また、化学試薬には、疎水部分を有する（疎水性）有機化合物が好ましい。BTA、BTA誘導体、例えばBPAのベンゼン環の一つの水素原子をメチル基で置換したもの等や、これらを含む混合物は、金属を主成分とする材料がCuまたはCu合金である場合に特に効果を発揮する。また、BPA、BPA誘導体、これらの混合物は、金属を主成分とする材料がWまたはW合金である場合に特に効果を発揮する。

【 0 0 1 1 】金属を主成分とする材料のエッチング剤は、その材料により適宜選択することができる。例えば、グリシン等のアミノ酢酸、アミド硫酸、もしくはこれらの混合酸と、過酸化水素（ H_2O_2 ）、硝酸、次亜塩素酸、オゾン水等の酸化剤とを含有するエッチング剤を用いる。また、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等、クロム酸等の水溶液を用いることもできる。これらのエッチング剤は、金属を主成分とする材料がCuまたはCu合金である場合に用いることが特に好ましい。

【 0 0 1 2 】また、金属を主成分とする材料がWまたはW合金である場合には、エッチング剤としては、過酸化水素水溶液、硝酸鉄水溶液、フェリシアン化カリウムとエチレンジアミンとの混合水溶液、フェリシアン化カリウムとリン酸との混合水溶液等を用いることができる。

【 0 0 1 3 】金属を主成分とする材料と化学試薬とが反応して形成される保護膜は、金属のキレート化合物または錯体化合物を包含することが好ましい。本発明においては、CMPは上記化学試薬およびエッチング剤を含有する研磨剤を用いて行ってもよいし、また、第1段階として上記エッチング剤を含有し、上記化学試薬を含有しない研磨剤を用いて行い、その後第2段階として上記化学試薬を添加した前記研磨剤を用いて行ってもよい。後者の場合、CMPにおいて化学試薬を研磨剤に添加する方法としては、研磨剤供給用のノズルを複数設けておき、第1段階において使用する研磨剤用のノズルと、第2段階において使用する研磨剤用のノズルを区別して用いる方法や、研磨剤用のノズルとは別のノズルあるいは研磨定盤に設けた供給口から化学試薬を含む水溶液を供給して研磨定盤上で研磨剤と混合する方法が挙げられる。

【 0 0 1 4 】また、本発明においては、研磨剤のうち化学的研磨に寄与する成分が多いので、研磨剤と被研磨膜とが接触する部分を加熱することにより、さらに高い研

磨速度を得ることができる。

【0015】また、本発明は、上記研磨方法を達成するために、金属を主成分とする材料と反応することにより、前記材料からなる膜表面に保護膜を形成する化学試薬と、前記材料のエッチング剤とを含有することを特徴とする研磨剤を提供する。ここで、研磨剤としては、アミノ酢酸および／またはアミド硫酸、酸化剤、水およびベンゾトリアゾールあるいはその誘導体を含有する研磨剤が好ましい。

【0016】

【作用】本発明は、表面に凹部を有する基体上に前記凹部を充填するように金属を主成分とする材料からなる膜を形成し、前記金属を主成分とする材料と反応することにより前記膜表面に保護膜を形成する化学試薬および前記金属を主成分とする材料のエッチング剤を含有する研磨剤を用いた化学機械的研磨方法により、前記膜を研磨して前記凹部に導体膜を形成することを特徴としている。

【0017】以下、金属を主成分とする材料がCu系材料であり、化学試薬がBTAである例を用いて本発明の作用を詳細に説明する。Cu膜にBTAを接触させた場合、Cu膜表面のCuまたはCu膜上に形成された自然酸化膜のCu₂OもしくはCu₂OとBTAとが反応してCu(I)-BTAあるいはCu(II)-BTAで表されるCuキレート化合物からなる膜がCu膜または自然酸化膜上に強固に形成される。この膜は、Cuを腐食させるような雰囲気中もしくは溶液中、すなわちCuを高速でエッチングできる化学腐食域を有するエッチング剤の存在下において酸化または腐食を抑制する保護膜として作用する。また、この保護膜は、CMPの際に研磨粒子もしくは研磨パッドと物理的・機械的に接触することにより容易にしかも均一に除去される。このような保護膜がCuの酸化または腐食を抑制することは従来より知られていたが、CMPの際に研磨粒子もしくは研磨パッドと物理的・機械的に接触することにより容易にしかも均一に除去されることは本発明者らの研究により初めて明らかになった。

【0018】この保護膜は、図2(A)におけるCu膜25上全面に形成される。凸部に形成された保護膜は研磨粒子もしくは研磨パッドとの接触により容易に除去される。これにより露出したCu膜25の凸部はエッチング剤により高速にエッチングされる。このとき、Cu膜25の凹部に充填されているCu膜25は表面に保護膜が形成されているので、ほとんどエッチングされない。このようにして基体の凹凸形状に追従していたCu膜25の段差が小さくなる。その後、Cu膜25の凹部上に形成された保護膜は、研磨粒子もしくは研磨パッドと接触することにより除去される。この段階においては、Cu膜25には段差がほとんどない状態であるので、凹部に充填されているCu膜25が露出してエッチングが進

んでもディッシングは起こらない。その結果、高速でCuを研磨して凹部のみに効率よくCuを残存させることができる。

【0019】なお、上記保護膜を除去する方法としては、研磨粒子もしくは研磨パッドと接触させる方法の他に、金属製あるいは樹脂製のブラシを接触させる方法、研磨剤を所定の圧力で吹き付ける方法が挙げられる。

【0020】一方、金属を主成分とする材料がW系材料であり、化学試薬がBPAである場合にも上記と同様に説明することができる。すなわち、W膜にBPAを接触させた場合、WやWO_xとBPAとが反応してW-BPAで表されるWキレート化合物からなる膜がW膜上に強固に形成される。この膜は、Wを腐食させるような雰囲気中もしくは溶液中、すなわちWを高速でエッチングできる化学腐食域を有するエッチング剤の存在下において酸化または腐食を抑制する保護膜として作用する。また、この保護膜は、CMPの際に研磨粒子もしくは研磨パッドと物理的・機械的に接触することにより容易にしかも均一に除去される。

【0021】

【実施例】以下、本発明を図面を参照して具体的に説明する。

（実施例1）図1は本発明の実施例において使用する研磨装置を示す概略図である。図中11は回転可能な真空チャックホルダを示す。真空チャックホルダ11には、被研磨基板12がその被研磨面を研磨パッド13と対向するようにして真空チャックされている。研磨パッド13は、真空チャックホルダ11の下方に配置された回転可能な研磨定盤14上に取り付けられている。また、図示しない研磨剤タンクに接続された研磨剤供給配管15の吐出部が研磨パッド13近傍まで延出されている。この研磨剤供給配管15は、研磨剤16の供給量を制御する手段を備えている。なお、研磨パッド13には、樹脂含浸不織布からなるものを用いた。

【0022】図2(A)は、本実施例で使用する被研磨基板12を示す断面図である。この被研磨基板12は次のようにして作製する。まず、シリコン基板21上に厚さ1μm程度のシリコン酸化膜22を形成し、その上に直流マグネトロンスパッタリング法により厚さ約10nmの炭素膜23を形成する。次いで、通常のフォトリソグラフィ工程および反応性イオンエッチング工程により、炭素膜23およびシリコン酸化膜22をパターンニングして、シリコン酸化膜22に幅0.4~10μm、深さ0.4μmの配線用溝および接続配線用開孔等を形成する。次いで、直流マグネトロンスパッタリング法により厚さ50nmの窒化チタン膜24を形成し、引き続き直流マグネトロンスパッタリング法により厚さ約600nmのCu膜25を形成する。図2(A)に示すように、CMP直前のCu膜25は基体であるシリコン酸化膜22に設けられた段差に追従しており凹凸形状を有す

る。

【0023】このようにして作製した被研磨基板12を図1に示す研磨装置を用いてCMPを行い、配線用溝および接続配線用開孔以外の余剰なCu膜25を除去してCuの埋め込み配線およびCuプラグを形成した。CMPに使用した研磨剤は、0.12モル/リットルのグリシン(C, H, O, N)水溶液と0.44モル/リットルの過酸化水素水(H, O,)との混合溶液(Cuのエッチング剤)に、研磨粒子としてシリカ粒子(平均粒径30nm)を5.3重量%で分散させ、さらに0.001モル/リットルのベンゾトリアゾール(C, H, N,) (化学試薬)を添加してなるものである。また、研磨条件は、研磨圧力300gf/cm²、研磨定盤14および真空チャックホルダ11の回転数100rpmとし、研磨定盤の温度を室温25℃で一定になるようにした。

【0024】CMPの結果、研磨速度は約120nm/分であり、非常に高速であった。また、Cu埋め込み配線およびCuプラグを形成するために、Cu膜25と共にCu膜25の凸部の上に設けられている窒化チタン膜24も除去しなければならない。窒化チタン膜24の研磨速度はCu膜25の研磨速度より遅く約30nm/分であるが、本発明の作用として前述したように、Cu膜25の研磨が窒化チタン膜24の研磨よりも僅かに進んだ時点で窒化チタン膜24部分と比較してCu膜25の部分は凹部となるので、Cu膜25の表面上に保護膜が形成されてCu膜の研磨がそれ以上進まない。このため、窒化チタン膜24も良好に除去することができた。また、CMP後のCu埋め込み配線およびCuプラグの表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、図2(B)に示すように、CMPにより発生したと思われる傷等は全く見られなかった。

【0025】なお、CMPにおいてCu表面は水と接触するので、Cu膜25の表面にはCu、CuO、Cu₂O、Cu(OH)₂等が混在すると考えられるが、BTAはいずれの物質ともキレート化合物を形成して保護膜を設ける。

【0026】次に、BTAを添加した研磨剤を用いて、Cuに対する研磨速度の温度依存性を調べた。このとき、研磨圧力は400gf/cm²とし、研磨定盤および真空チャックホルダの回転数は共に60rpmとした。研磨速度の対数を縦軸、温度の逆数(1/T)を横軸にしてプロットした結果を図3に示す。図3から明らかなように、温度約0℃から約100℃までにおいて、研磨速度の対数の温度の逆数(1/T)とは、ほぼ一直線上にプロットされ、その傾きは負となる。指数に比例している。したがって、研磨速度は主としてCMP中に起こる何らかの化学反応によって律速されており、物理的・機械的な要素にはほとんど影響されないと考えられる。このことは、Cu膜25表面に形成される保護膜

が、CMPにおいて研磨粒子もしくは研磨パッドによる物理的・機械的作用により容易に除去されることを意味する。

【0027】また、BTAの添加量に対する研磨速度およびエッチング速度の変化について調べた。その結果を図4に示す。図4のグラフにおいて横軸はグリシン0.12モル/リットルに対するBTAの添加量を表し、縦軸は研磨速度およびエッチング速度を表す。図4から明らかなように、BTAを添加しない場合には、研磨速度は約350nm/分、エッチング速度は約45nm/分と高いが、BTAを添加していくと研磨速度およびエッチング速度は共に指数関数的に減少する。ただし、研磨速度はBTA0.1モル/リットルでほぼ飽和していると考えられる。また、Cu膜25を保護するために必要なBTAの量は、0.001モル/リットル以下のごくわずかな量でよいことが分かった。

【0028】次に、BTAを0.001モル/リットル添加した研磨剤を用いて研磨速度の圧力(荷重)依存性について調べた。このとき、研磨定盤の温度は25℃で一定になるようにし、研磨定盤および真空チャックホルダの回転数は共に60rpmとした。その結果を図5に示す。図5から明らかなように、研磨速度は研磨圧力に対して比例関係にあり、その直線は図5のグラフの原点を通っていると思われる。すなわち、通常のCMPにおいて適用される研磨圧力の範囲では、研磨速度は研磨圧力に律速されている、言い換えるとCu膜25表面の保護膜が研磨粒子もしくは研磨パッドにより物理的・機械的作用で除去される速度に律速されていると考えられる。したがって、研磨圧力を高くすることにより、研磨速度を図3に示す各温度での研磨速度の値まで上げることが可能である。

【0029】次に、ディッシング量の配線幅依存性について調べた。その結果を図6に示す。ここでは、凸部のCu膜25および窒化チタン膜24をすべて除去した時を研磨終了時とした。図6から明らかなように、Cu埋め込み配線のディッシング値は、配線幅が10μmの配線中央部で約150nmであり、実用上ほぼ問題のない程度であった。また、研磨時間をさらに延長しても、ディッシング値はほとんど増加しなかったことを考慮すると、Cu膜25上に形成された保護膜が効果的に機能していることが分かる。

【0030】本実施例においては、被研磨膜としてCu膜を用いた場合について説明しているが、Cuに少量の不純物や添加元素が含有されている場合や、被研磨膜としてCu以外の金属、例えばAg、Al、W等の膜やこれらを主成分とした膜を用いた場合においても同様の効果が得られる。

【0031】また、本実施例においては、研磨粒子としてシリカ粒子のみを用いた場合について説明しているが、研磨粒子としてシリカ粒子と同等あるいはそれ以上

の硬度を有するアルミナ粒子、酸化チタン粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化セリウム粒子、炭化珪素粒子、ダイヤモンド粒子等を用いた場合においても同様の効果が得られる。

【0032】また、本実施例においては、エッチング剤としてグリシン水溶液および過酸化水素水の混合溶液を用い、化学試薬としてBTAを用いた場合について説明しているが、エッチング剤としてアミド硫酸もしくはアミノ酢酸とアミド硫酸の混合酸と、過酸化水素(H₂O₂)、硝酸、次亜塩素酸、オゾン水等の酸化剤とからなるもの、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、クロム酸等を用いた場合においても同様の効果が得られる。また、化学試薬としては、エッチングする膜材料に応じてこの材料とキレート化合物や錯体化合物を形成する試薬、例えばBTAの各種誘導体、これらを含む混合物、チオ尿素、チオ尿素誘導体、クベロン、ベンズイミダゾール、トリアゾール、サリチルアルドキシム、エチレンジアミン、システイン、p-アミノベンズアルデヒド、ハロ酢酸、ドデシルメルカプタン、ホスホン酸類、グルコースやフルクトース等の単糖類等を用いた場合においても同様の効果が得られる。特に、BTAまたはBTAの各種誘導体は、硫酸水溶液や塩酸水溶液等を用いる場合に有効である。

【0033】また、本実施例においては、研磨パッドには樹脂含浸不織布からなる研磨パッドを用いたが、同程度の硬度を有するものであれば良く、例えば、ポリエステル、ポリエーテル等の不織布、発砲ポリウレタンパッド、またはそれら2種類以上の異なるパッドを張り合わせた研磨パッド等を用いてもよい。なお、上記した各種物質の誘導体としては、水素部分がアルキル基等に置き変わったものが特に好ましい。

(比較例1) 研磨剤として、0.12モル/リットルのグリシン水溶液と0.44モル/リットルの過酸化水素水との混合溶液(Cuのエッチング剤)に、研磨粒子としてシリカ粒子(平均粒径30nm)を5.3重量%で分散させたもの、すなわち実施例で使用した研磨剤においてBTAを添加していないものを用いること以外は実施例と同様にして図2(A)に示す被研磨基板12にCMPを行った。

【0034】CMPの結果、研磨速度は約250nm/分であり高速であるが、ディッシング値が実施例の場合に比べて非常に大きかった。すなわち、最小線幅の0.4μm配線幅においてはディッシング量が約300nmであり、5μm以上の配線幅においては配線用溝内のCuはほとんど消失していた。また、研磨時間をさらに延長すると、配線用溝および接続配線用開孔内のすべてのCuが消失した。

(実施例2) 図7(A)は、本実施例で使用する被研磨基板12を示す断面図である。この被研磨基板12は次のようにして作製する。まず、シリコン基板21上に厚

さ1μm程度のシリコン酸化膜22を形成。次いで、通常のフォトリソグラフィ工程および反応性イオンエッチング工程により、シリコン酸化膜22をパターニングして、シリコン酸化膜22に幅0.4~10μm、深さ0.4μmの配線用溝および接続配線用開孔等を形成する。次いで、その上に、直流マグネトロンスパッタリング法により厚さ約20nmのチタン膜31および厚さ約70nmの窒化チタン膜24を形成し、引き続き六フッ化タングステン(WF₆)ガスおよび水素ガスの混合ガスを用いた熱CVD法により、厚さ約600nmのプラズマコートW膜32を形成する。図7(A)に示すように、CMP直前のW膜32は基体であるシリコン酸化膜22に設けられた段差に追従しており凹凸形状を有する。

【0035】このようにして作製した被研磨基板12を図1に示す研磨装置を用いてCMPを行い、配線用溝および接続配線用開孔以外の余剰なW膜32を除去してWの埋め込み配線およびWプラグを形成した。CMPに使用した研磨剤は、5体積%の過酸化水素水溶液に、研磨粒子としてアルミナ粒子(平均粒径50nm)を1.0重量%で分散させ、さらに0.4g/リットルのN-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン(化学試薬)を添加してなるものである。また、研磨条件は、研磨圧力300gf/cm²、研磨定盤14および真空チャックホルダ11の回転数100rpmとし、研磨定盤の温度を室温25℃で一定になるようにした。

【0036】CMPの結果、研磨速度は約300nm/分であり、非常に高速であった。また、W埋め込み配線およびWプラグを形成するために、W膜32と共にチタン膜31および窒化チタン膜24も除去しなければならない。チタン膜31および窒化チタン膜24の研磨速度はW膜25とほとんど同じ約300nm/分であったため、高速に除去することができた。また、CMP後のW埋め込み配線およびWプラグ、並びに露出したシリコン酸化膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、図3に示すように、CMPにより発生したと思われる傷等は全く見られなかった。

【0037】なお、CMPにおいてW表面には、W、W₂O₃等が混在すると考えられるが、BPAはいずれの物質ともキレート化合物を形成して保護膜を設ける。次に、ディッシング量の配線幅依存性について調べた。その結果を図8に示す。ここでは、凸部のW膜32、チタン膜31および窒化チタン膜24をすべて除去した時を研磨終了時とした。図8から明らかなように、W埋め込み配線のディッシング値は、配線幅が10μmの配線中央部で約50nmであり、実用上ほぼ問題のない程度であった。また、研磨時間をさらに延長しても、ディッシング値はほとんど増加しなかったことを考慮すると、W膜32上に形成された保護膜が効果的に機能していることが分かる。

【0038】本実施例においては、被研磨膜としてW膜を用いた場合について説明しているが、Wに少量の不純物や添加元素が含有されている場合においても同様の効果が得られる。

【0039】さらに、上記実施例では、被研磨体として、W膜をブランケット状に形成する場合において説明しているが、WF₆ガスとSiH₄ガスとの混合ガス、もしくはこの混合ガスにH₂ガスを添加したガスを用いてW膜の選択成長を行う場合に対しても本発明は適用可能である。すなわち、例えばコンタクトホールやビアホールを有する層間絶縁膜の底に露呈するシリコン層やTiN層、TiSi等のシリサイド層等の上に選択的にW膜を成長させる場合において、選択性の崩れにより、絶縁膜表面にW粒子が成長することがあるが、上記実施例の研磨方法を用いれば、このW粒子を選択的に除去することが可能である。

【0040】また、本実施例においては、研磨粒子としてアルミナ粒子のみを用いた場合について説明しているが、研磨粒子としてアルミナ粒子と同等あるいはそれ以上の硬度を有するシリカ粒子、酸化チタン粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化セリウム粒子、炭化珪素粒子、ダイヤモンド粒子等を用いた場合においても同様の効果が得られる。

【0041】また、本実施例においては、エッチング剤として過酸化水素水溶液を用い、化学試薬としてBPAを用いた場合について説明しているが、エッチング剤として硝酸鉄水溶液、フェリシアン化カリウムとエチレンジアミンとの混合水溶液、フェリシアン化カリウムとリン酸との混合水溶液等を用いた場合においても同様の効果が得られる。また、化学試薬としては、エッチングする膜材料に応じてこの材料とキレート化合物や錯体化合物を形成する試薬、例えばBPAの各種誘導体等を用いた場合においても同様の効果が得られる。

【0042】また、本実施例においては、研磨パッドには樹脂含浸不織布からなる研磨パッドを用いたが、同程度の硬度を有するものであれば良く、例えば、ポリエステル、ポリエーテル等の不織布、発砲ポリウレタンパッド、またはそれら2種類以上の異なるパッドを張り合わせた研磨パッド等を用いてもよい。なお、上記した各種物質の誘導体としては、水素部分がアルキル基（メチル基、エチル基等）に置き変わったものが特に好ましい。

（比較例2）研磨剤として、5体積%の過酸化水素水溶液に、研磨粒子としてアルミナ粒子（平均粒径50nm）を1.0重量%で分散させたもの、すなわち実施例で使用した研磨剤においてBPAを添加していないものを用いること以外は実施例2と同様にして図7（A）に示す被研磨基板12にCMPを行った。

【0043】CMPの結果、研磨速度は約350nm/分であり高速であるが、ディッシング値が実施例2の場合に比べて非常に大きかった。すなわち、図9に示すよ

うに、最小線幅の0.4μm配線幅においてはディッシング量が約200nmであり、さらに、熱CVD時に形成される配線中央部のW膜の合わせ目に沿ってエッチングが進行し、配線に穴33が開いた状態になった。

（実施例3）本発明の研磨方法においては、研磨中に金属、例えばCuの表面に、化学試薬、例えばBTAと金属との化合物（Cu-BTA）からなる保護膜が形成される。この場合、保護膜が機械的に除去された時点で研磨剤中のエッチング成分によりCuがエッチングされる。この場合、Cuのエッチング速度の活性化エネルギーE_aは比較的大きく、Cuの研磨速度の活性エネルギーE_aは比較的小さい。これは、研磨においては、化学的作用だけでなく機械的作用も含まれるからである。したがって、E_a>E_aの関係が成り立つ。このため、研磨速度/エッチング速度の比の値は低温ほど大きくなるので、ディッシング低減の観点からは低温でCMPを行った方が有利になる。

【0044】そこで、本実施例では、CMPを低温で行う場合について説明する。CMPを低温、例えば20℃以下で行う場合には、研磨定盤、研磨パッド、および研磨剤のうち少なくとも一つを冷却してもよく、始めに通常の温度（常温）で第一段階の研磨を行い、続けて低温、例えば20℃以下で第二段階の研磨を行ってもよい。

【0045】図2（A）に示す被研磨基板12を図1に示す研磨装置を用いてCMPを行い、配線用溝および接続配線用開孔以外の余剰なCu膜25を除去してCuの埋め込み配線およびCuプラグを形成した。CMPに使用した研磨剤は、0.12モル/リットルのグリシン

（C、H、O、N）水溶液と0.44モル/リットルの過酸化水素水（H₂O₂）との混合溶液（Cuのエッチング剤）に、研磨粒子としてシリカ粒子（平均粒径30nm）を5.3重量%で分散させ、さらに0.001モル/リットルのベンゾトリアゾール（C、H、N、）

（化学試薬）を添加してなるものである。また、研磨条件は、研磨圧力400gf/cm²、研磨定盤14および真空チャックホルダ11の回転数60rpmとした。

【0046】このときのCuの研磨速度およびエッチング速度の温度依存性を調べた。その結果を図10に示す。なお、温度は約-2℃から約100℃まで変化させた。図10から明らかなように、研磨速度およびエッチング速度は、温度の逆数（1/T）のexponential（指数）に比例した。これらのグラフの傾きから研磨速度の活性化エネルギーE_a、およびエッチング速度の活性化エネルギーE_aをそれぞれ求めると、E_aが約0.7eVであり、E_aが約0.9eVであった。それぞれのグラフの傾きは負であり、E_a<E_aであることから、研磨速度/エッチング速度の比の値は低温ほど大きくなる。したがって、CMPの温度が低温であるほど、Cu配線のディッシング量が減少する。

【0047】次に、研磨温度を室温（24.0℃）に設定してCMPを行った場合と、研磨温度を14.0℃に設定してCMPを行った場合のそれぞれのディッシング量の配線幅依存性について調べた。その結果を図11に示す。ここでは、凸部上のCu膜25および窒化チタン膜24をすべて除去した時を研磨終了時とした。図10から明らかなように、Cu埋め込み配線のディッシング値は、配線幅が10μmの配線中央部で約100nmであり、実用上は問題のない程度であった。

【0048】次に、研磨温度を室温（24.0℃）に設定してCMPを行った場合と、研磨温度を14.0℃に設定してCMPを行った場合の配線幅5μmのディッシング量の研磨時間依存性について調べた。その結果を図12に示す。図12から明らかなように、低温でCMPを行うことにより、オーバーポリッシング時のディッシング量の増加を抑制することができる。

【0049】また、CMP後のCu埋め込み配線およびCuプラグの表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、図2（B）に示すように、CMPにより発生したと思われる傷等は全く見られなかった。

【0050】本実施例においては、被研磨膜としてCu膜を用いた場合について説明しているが、Cuに少量の不純物や添加元素が含有されている場合や、被研磨膜としてCu以外の金属、例えばAg、Al、W等の膜やこれらを主成分とした膜を用いた場合においても同様の効果が得られる。

【0051】また、本実施例においては、研磨粒子としてシリカ粒子のみを用いた場合について説明しているが、研磨粒子としてシリカ粒子と同等あるいはそれ以上の硬度を有するアルミナ粒子、酸化チタン粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化セリウム粒子、炭化珪素粒子、ダイヤモンド粒子等を用いた場合においても同様の効果が得られる。

【0052】また、本実施例においては、エッチング剤としてグリシン水溶液および過酸化水素水の混合溶液を用い、化学試薬としてBTAを用いた場合について説明しているが、エッチング剤としてアミド硫酸もしくはアミノ酢酸とアミド硫酸の混合酸と、過酸化水素（H₂O₂）、硝酸、次亜塩素酸、オゾン水等の酸化剤とからなるもの、アンモニア、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、クロム酸等を用いた場合においても同様の効果が得られる。また、化学試薬としては、エッチングする膜材料に応じてこの材料とキレート化合物や錯体化合物を形成する試薬、例えばBTAの各種誘導体、これらを含む混合物、チオ尿素、チオ尿素誘導体、クペロン、ベンズイミダゾール、トリアゾール、サリチルアルドキシム、エチレンジアミン、シスチン、p-アミノベンズアルデヒド、ハロ酢酸、ドデシルメルカプタン、ホスホン酸類、グルコースやフルクトース等の単糖類等を用いた場合においても同様の効果が得られる。特に、BTA

またはBTAの各種誘導体は、硫酸水溶液や塩酸水溶液等を用いる場合に有効である。

【0053】また、本実施例においては、研磨パッドには樹脂含浸不織布からなる研磨パッドを用いたが、同程度の硬度を有するものであれば良く、例えば、ポリエステル、ポリエーテル等の不織布、発砲ポリウレタンパッド、またはそれら2種類以上の異なるパッドを張り合わせた研磨パッド等を用いてもよい。なお、上記した各種物質の誘導体としては、水素部分がアルキル基等に置き変わったものが特に好ましい。

（実施例4）図13は本発明の研磨方法に使用する研磨装置の一部を示す概略図である。この研磨装置においては、研磨定盤14内に冷媒循環路41が設けられている。この冷媒循環路41内に水、エチレングリコール等の冷媒を流通させることにより、研磨定盤14および研磨パッド13の温度を調節することができる。研磨定盤の主要部分の材質はグラスファイバーであり、金属材料と比較して熱容量が小さく、熱伝導率が高いので、迅速な温度調節が可能である。冷媒循環路41は2系統の冷媒冷却装置（冷却器42、43）に接続されており、途中の切り替えスイッチ44で随時、冷媒の循環経路を切り替えることができるようになっている。さらに、冷却器42および43には、それぞれ研磨剤供給系統45および46がそれぞれ接続されており、供給する研磨剤の温度を調節できるようになっている。また、研磨定盤14の上方には、冷却された純水を研磨定盤14上に吹き付けるジェットノズル47が配置されている。

【0054】上記構成を有する研磨装置を用いて、二段階の研磨、すなわち第一の研磨（室温研磨）および第二の研磨（低温研磨）でCMPを行った。なお、冷却器42の設定温度を24.0℃とし、冷却器43の設定温度を14.0℃とすることにより、研磨剤供給系統45およびその内部の研磨剤の温度を24.0℃に温度調節し、研磨剤供給系統46およびその内部の研磨剤の温度を14.0℃に温度調節した。また、ジェットノズル47内部の純水の温度も14.0℃に温度調節した。

【0055】まず、切り替えスイッチ44により研磨定盤14の冷媒循環路41を冷却器42に接続し、研磨剤供給系統45を用いて、研磨温度を24.0℃に設定し、実施例3と同様にしてCMPを行った。このとき、研磨時間は、研磨終了時間の約80%とした。その結果、研磨終了時間が2分37秒であったので、第一の研磨の研磨時間は2分5秒であった。

【0056】第一の研磨の後、研磨剤供給系統45を停止し、研磨定盤14の冷媒循環路41を切り替えスイッチ44により冷却器43に接続し、急速に研磨定盤14内に14.0℃の冷却水を循環させると共に、ジェットノズル47から冷却された純水を噴射することにより、研磨定盤14を冷却した。研磨定盤14上の研磨パッド13表面の温度が約14℃になった時点で、研磨剤供給

系統 4 6 を用いて、研磨温度を 1 4 . 0 ℃ に設定し、実施例 3 と同様にして CMP を行った。この第二の研磨により、第一の研磨で残存した部分を全て研磨した。このとき、第二の研磨の研磨時間は 2 分 2 4 秒であった。

【 0 0 5 7 】 次に、研磨された Cu 配線におけるディッシング量の配線幅依存性を調べた。その結果を図 1 4 に示す。図 1 4 から明らかなように、室温、低温の二段階の CMP においても、低温での CMP と同程度のディッシング抑制効果が得られる。

【 0 0 5 8 】

【 発明の効果 】 以上説明した如く本発明の研磨剤および研磨方法によれば、表面に凹部を有する基体上に前記凹部を充填するように金属を主成分とする材料からなる膜を形成し、前記金属を主成分とする材料と反応することにより前記膜表面に保護膜を形成する化学試薬および前記金属を主成分とする材料のエッチング剤を含有する研磨剤を用いた化学機械的研磨方法により、前記膜を研磨して前記凹部内に導体膜を形成するので、実用上問題のない程度にディッシングや傷の発生を抑制しながら、信頼性の高い導体膜を高速で形成することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の研磨方法に使用される研磨装置を示す概略説明図。

【 図 2 】 (A) , (B) は本発明の研磨方法の一実施例を説明するための断面図。

【 図 3 】 本発明の研磨方法における研磨温度と研磨速度との関係を示すグラフ。

【 図 4 】 本発明の研磨方法における B T A の添加量に対する研磨速度およびエッチング速度の変化を示すグラ

フ。

【 図 5 】 本発明の研磨方法における研磨圧力と研磨速度との関係を示すグラフ。

【 図 6 】 本発明の研磨方法における配線幅とディッシング量との関係を示すグラフ。

【 図 7 】 (A) , (B) は本発明の研磨方法の他の実施例を説明するための断面図。

【 図 8 】 本発明の研磨方法における配線幅とディッシング量との関係を示すグラフ。

10 【 図 9 】 従来の研磨方法を説明するための断面図。

【 図 1 0 】 本発明の研磨方法における研磨速度およびエッチング速度の温度依存性を示すグラフ。

【 図 1 1 】 本発明の研磨方法における配線幅とディッシング量との関係を示すグラフ。

【 図 1 2 】 本発明の研磨方法におけるディッシング量と研磨時間との関係を示すグラフ。

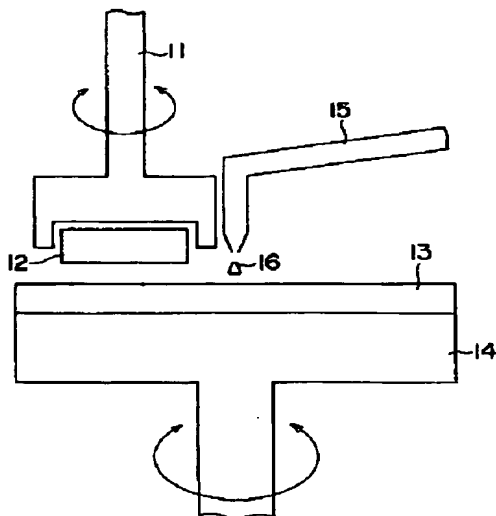
【 図 1 3 】 本発明の研磨方法に使用される研磨装置の一部を示す概略図。

20 【 図 1 4 】 本発明の研磨方法における配線幅とディッシング量との関係を示すグラフ。

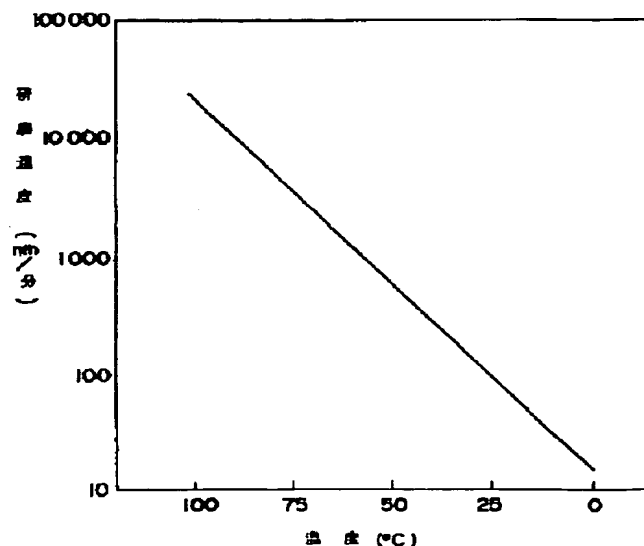
【 符号の説明 】

1 1 … 真空チャックホルダ、1 2 … 被研磨基板、1 3 … 研磨パッド、1 4 … 研磨定盤、1 5 … 研磨剤供給配管、1 6 … 研磨剤、2 1 … シリコン基板、2 2 … シリコン酸化膜、2 3 … 炭素膜、2 4 … 窒化チタン膜、2 5 … Cu 膜、3 1 … チタン膜、3 2 … W 膜、4 1 … 冷媒循環路、4 2 , 4 3 … 冷却器、4 4 … 切り替えスイッチ、4 5 , 4 6 … 研磨剤供給系統、4 7 … ジェットノズル。

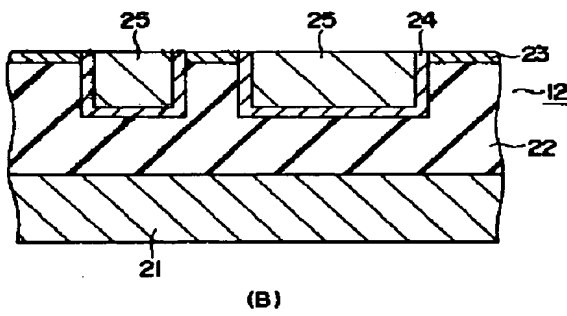
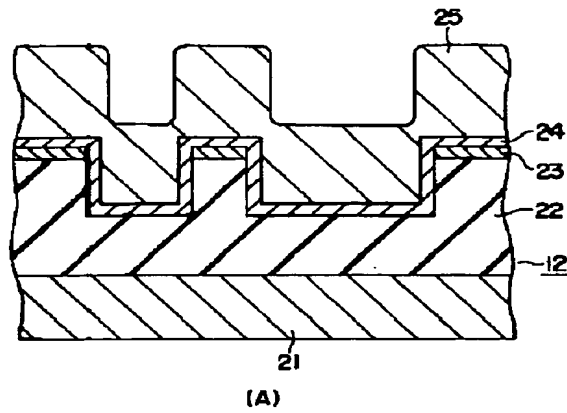
【 図 1 】



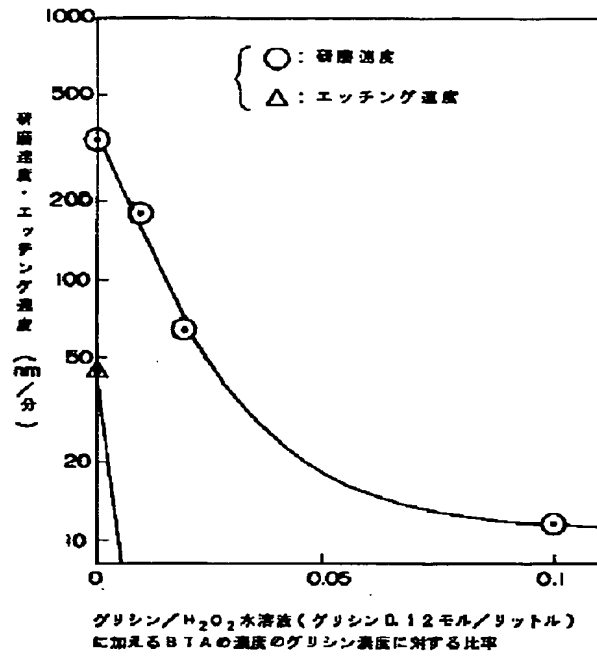
【 図 3 】



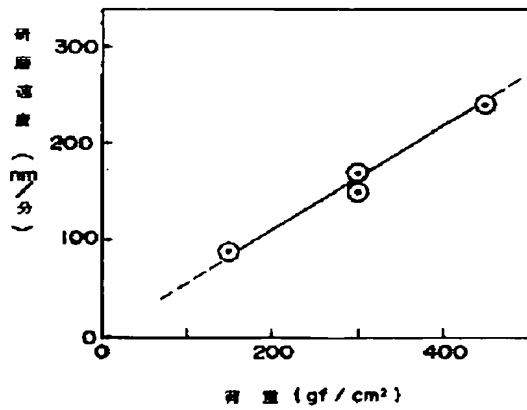
【図 2】



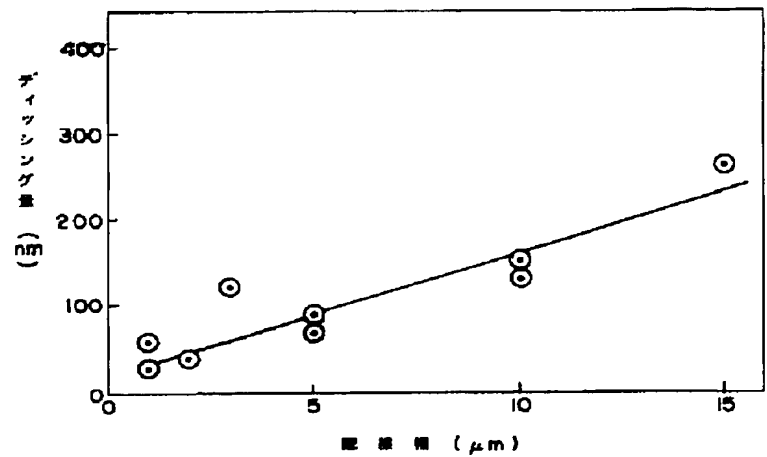
【図 4】



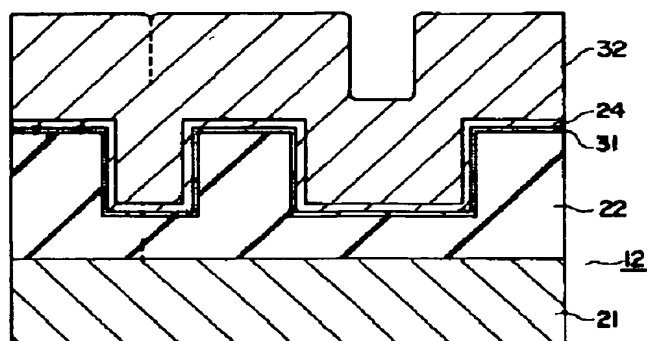
【図 5】



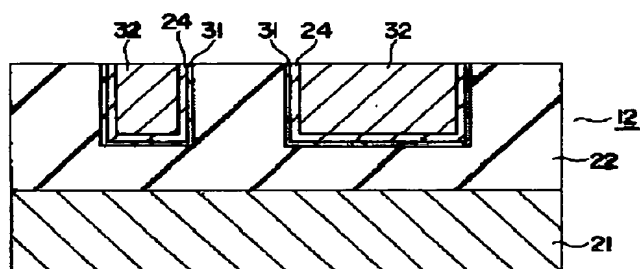
【図 6】



【図 7】

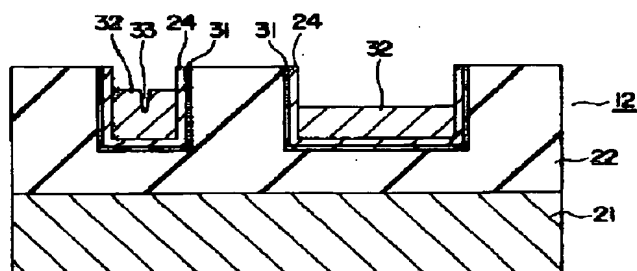


(A)

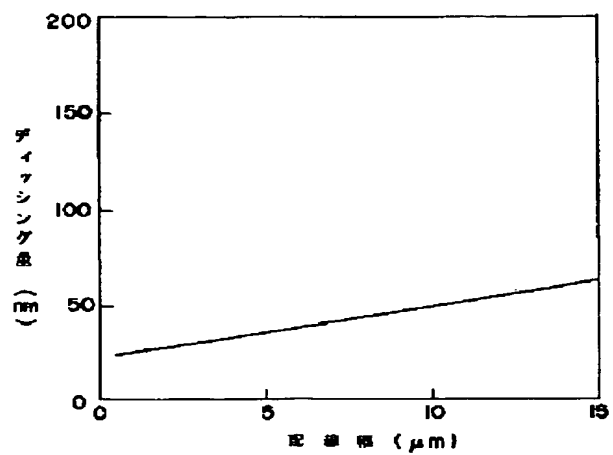


(B)

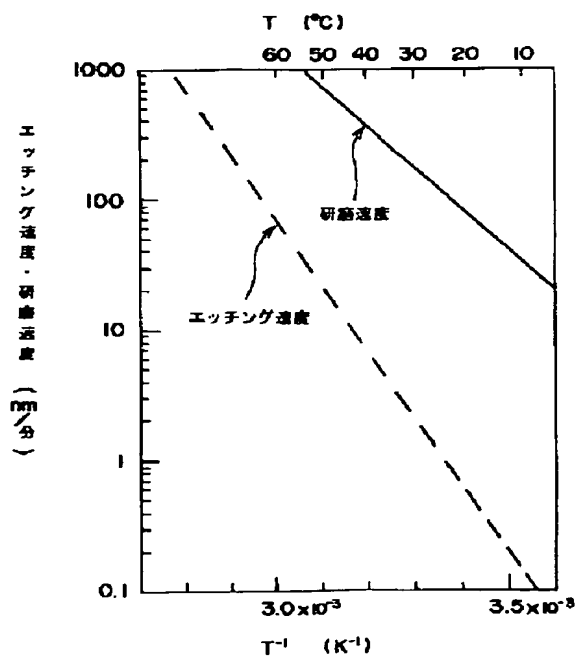
【図 9】



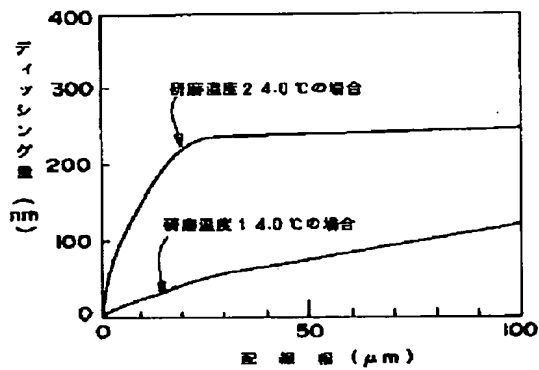
【図 8】



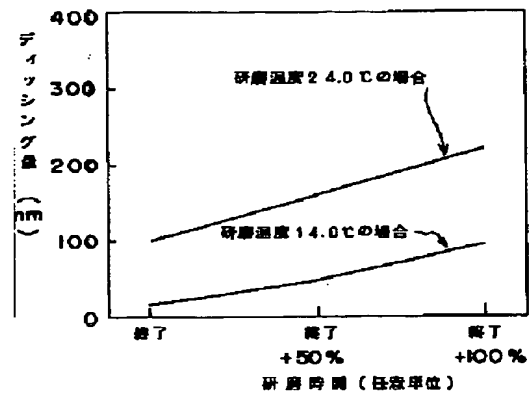
【図 10】



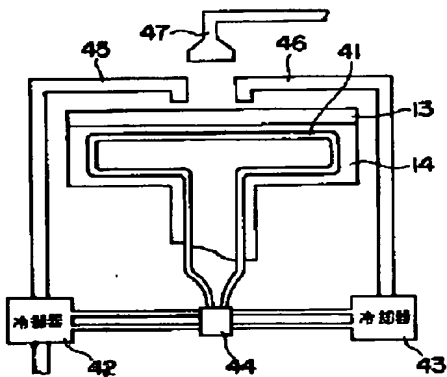
【図 11】



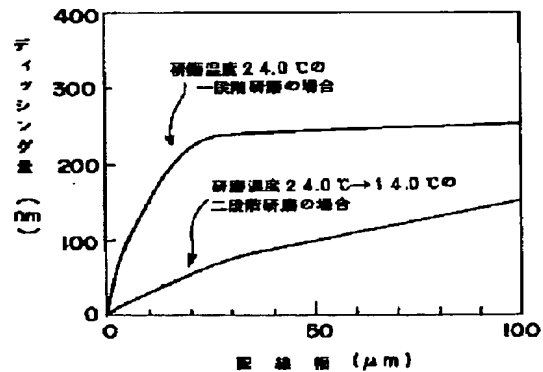
【図 12】



【図 13】



【図 14】



フロントページの続き

- (72) 発明者 平林 英明
 神奈川県横浜市磯子区新磯子町 3 3 番地
 株式会社東芝生産技術研究所内
- (72) 発明者 樋口 勝敏
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株
 式会社東芝多摩川工場内